

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-38052

(P2002-38052A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 C 3/06		C 0 9 C 3/06	2 H 0 0 5
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	D 2 H 0 8 6
			G 4 J 0 3 7
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	E 4 K 0 1 8
G 0 3 G 9/09		B 2 2 F 1/00	N
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-146520(P2001-146520)

(22)出願日 平成13年5月16日(2001.5.16)

(31)優先権主張番号 特願2000-146743(P2000-146743)

(32)優先日 平成12年5月18日(2000.5.18)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000227250

日鉄鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

(71)出願人 594166535

中塚 勝人

宮城県仙台市太白区茂庭台4丁目3番5の
1403

(72)発明者 新子 貴史

東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日

鉄鉱業株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層膜被覆粉体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 所望の色に着色された多層膜被覆粉体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基体粒子の表面に多層被覆膜を有し、該多層被覆膜の光干渉作用により着色された多層膜被覆粉体において、該多層被覆膜のうちの少なくとも1層が半透明膜であることを特徴とする。また、基体粒子の表面に多層被覆膜を形成し、該多層被覆膜の光干渉作用により着色する多層膜被覆粉体の製造方法において、該多層被覆膜のうちの少なくとも1層を半透明膜とすることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体粒子の表面に多層被覆膜を有し、該多層被覆膜の光干渉作用により着色された多層膜被覆粉体において、該多層被覆膜のうちの少なくとも1層が半透明膜であることを特徴とする多層膜被覆粉体。

【請求項2】 基体粒子の表面に多層被覆膜を形成し、該多層被覆膜の光干渉作用により着色する多層膜被覆粉体の製造方法において、該多層被覆膜のうちの少なくとも1層を半透明膜とすることを特徴とする多層膜被覆粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層膜被覆粉体およびその製造方法に関し、詳細には、カラーインキ、プラスチック・紙用カラーフィラー、カラートナー、インクジェットプリンター用カラーインク、偽造防止用インキ、トナー、一般塗料、自動車用粉体顔料・塗料、静電塗装用塗料、化粧品用顔料、工芸品・陶芸品など美術品用顔料、繊維用（担持用）顔料、化粧紙・化粧板用顔料（特に磁気シールド用）及びフィラー、触媒塗料、耐熱用塗料等多種の目的に用いられる多層膜被覆粉体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】粉体を種々の用途に使用するために、その粉体を別の物質で被覆する技術が知られている。種々の技術分野における進歩に伴い、特異な性質を備えた粉体、特に金属粉体或いは金属化合物粉体を求める要望が増しており、粉体、特に金属粉体又は金属化合物粉体だけが備える性質の外に別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体が求められている。例えば、カラー磁性トナーの原料磁性粉体では、従来の黒い磁性トナーでは問題とならなかった磁性金属粉体の色がそのままでは使用できないことになる。従来知られている粉体の保護のためとか、粉体が合成樹脂などとの混合を容易にするためなどで表面を改質するために、粉体の表面に薄い金属酸化物の膜を形成する手段によったものでは、このような分野の新しい要求に耐えられるものではない。この点から、従来の粉体にはない新しい構成の粉体を提供することが必要である。

【0003】そのような新しい要求に答えられる複合した性質を有し、複合した機能を果たし得る粉体、特に金属又は金属化合物粉体を提供するために、本発明者らは、先に粉体の表面に、均一な0.01~20 μ mの厚みの、前記粉体を構成する金属とは異種の金属を成分とする金属酸化物膜を有する粉体を発明した（特開平6-228604号公報）。この粉体において、前記の金属酸化物膜を複数層設ける場合には、前記膜の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができるものであって、例えば粉体粒子の表面に、屈折率の異なる被覆膜を、光の4分の1波長に相当する厚さずつ設け

るようにすると、光は全て反射される。この手段を鉄、コバルト、ニッケルなどの金属粉末或いは金属の合金粉末、或いは窒化鉄の粉末などの磁性体を芯の粒子とするものに適用すると、光を全反射して白色に輝く磁性トナー用磁性粉体を製造することができる。

【0004】さらに、その粉体の上に着色層を設け、その上に樹脂層を設ければ、カラー磁性トナーを製造することができる。また、本発明者らは、前記の粉体をさらに改良し、金属酸化物膜単独ではなく、金属酸化物膜と金属膜とを交互に複数層有するようにした粉体も発明しており（特開平7-90310号公報）、これはカラー磁性トナー等として優れた性質を有するものである。これらの粉体を製造するには、粉体粒子の上に均一な厚さの金属酸化物膜を複数層設けることが必要であって、そのためには金属塩水溶液から金属酸化物又はその前駆体である金属化合物を沈殿させることが難しいので、本発明者らは、金属アルコキシド溶液中に前記の粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより、前記粉体上に金属酸化物膜を生成させる方法を開発し、この方法によって薄くてかつ均一な厚さの金属酸化物膜を形成することができるようになり、特に多層の金属酸化物膜を形成することが可能になった。

【0005】この方法は、具体的には、金属アルコキシド溶液中に粉体、特に金属又は金属化合物粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより該粉体の表面において金属酸化物を生成させて、その表面の上に該金属酸化物膜を形成させ、それを乾燥することにより該金属酸化物膜を形成させ、その工程を繰り返すことで多層の金属酸化物膜を得ている。そして、その多層の金属酸化物膜について、金属酸化物膜の金属酸化物の種類を変えることにより、その粉体の反射率を変更することができる。その上下の金属酸化物膜の組合せをその反射率が最大になるように選択すると、白色度の高い粉体を得ることができることがわかっている。

【0006】本発明者らは、前記の方法により白色度の高い粉体を得ることができるようになったが、電子写真法などにおいてはより解像度が良くコントラストの高い画像を得る事が必要となってきた。そこで電子写真複写機などに使用されるカラー磁性トナーには、きれいな画像を形成するためにはトナーの粒径を小さくして解像度を上げることおよびトナー自身の色をより鮮明な色に着色することが要求されている。したがって、トナーの原料となる粉体にはより粒度が小さくより白色度の高い物を供給する事が求められるようになった。より白色度の高い粉体とすることは、その粉体自身の反射率を上げることが必要であり、またより粒径を小さくする事により粉体全体の散乱反射を高めると共に、粒子径が小さくなることでトナー粒径が小さくでき、さらに形成される画像の解像度を上げることができ、鮮明な画像を得る事ができるなど大きな利点がある。

【0007】前記のように粉体の粒子の上に金属酸化物質を多層に形成させることは、その粒子の径を大きくする方向に作用して、白色度の高い粉体を得るには不利である。また、多層の金属酸化物質膜の各膜の厚さが薄い方が有利であるが、金属アルコキシドを用いる方法を採用しても、密度が高く薄い金属酸化物質膜を得難いという問題がある。さらに、従来では様々な色に着色されたカラートナーを得るためには、白色トナー粉体に染料や顔料を主体とする被膜を形成していたが、この被膜によりトナー粒径が大きく、また色の鮮明度も劣ったものとなるという問題もあった。しかし、この問題については、国際公開WO96/28269号公報に記載されている、基体粒子の表面に多層被覆膜を設け、該多層被覆膜の光干渉作用により粉体を着色する技術によって解決された。なお、国際公開WO96/28269号公報に記載されている多層被覆膜は、光を透過できる透明膜によって構成されるものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記国際公開WO96/28269号公報に記載されている技術を用いて、基体粒子の表面に多層被覆膜を設けその光干渉作用により粉体を所望の色に着色しようとしても、満足できないものが生じる場合があった。例えば、基体粒子の表面にシリカ/チタニアの交互4層被覆膜を設けその光干渉作用により粉体を赤色に着色しようとした場合、その分光光度特性は、図3に示すように、赤色光である580～780nm領域にピークを示すと同時に青色光である400～450nm領域にピークを示し、粉体全体が所望の赤色とならず紫色になることがあった。本発明は、このような従来の技術の問題点を克服し、所望の色に着色された多層膜被覆粉体およびその製造方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、以下の構成を採ることにより、上記課題の解決に成功したものである。

(1) 基体粒子の表面に多層被覆膜を有し、該多層被覆膜の光干渉作用により着色された多層膜被覆粉体において、該多層被覆膜のうちの少なくとも1層が半透明膜であることを特徴とする多層膜被覆粉体。

(2) 基体粒子の表面に多層被覆膜を形成し、該多層被覆膜の光干渉作用により着色する多層膜被覆粉体の製造方法において、該多層被覆膜のうちの少なくとも1層を半透明膜とすることを特徴とする多層膜被覆粉体の製造方法。

【0010】本発明の多層膜被覆粉体は、該多層被覆膜のうち少なくとも1層として半透明膜を有することにより、半透明膜の特定の波長域の吸収により、不必要な反射ピークを消すことができ、その結果、所望の色に着色されたものとすることができる。なお、本発明における

半透明膜とは、最大吸収ボトムでの光学膜厚が、屈折率 n 、厚さ d である膜において、波長 λ の光との関係が、下記式

$$nd = 1/4\lambda$$

を満たす場合、特定の吸収域のボトムでの最大分光透過率の値が90%～10%、好ましくは、70%～10%で、より好ましくは55%～10%であり、その他の波長域では透明な透過膜である。前記吸収波長域については、可視光(380～780nm)域を中心とする。但し、半透明膜の透過率減少効果が他の波長域で必要な場合、並びに可視光域周辺の波長域で半透明膜の透過率減少などの特性が可視光域におよぶ場合はこの限りではない。

【0011】例えば、前述のように、基体粒子の表面にシリカ/チタニアの交互4層被覆膜を設けその光干渉作用により粉体を赤色に着色しようとした場合、その分光光度特性は、図3に示すようになり、赤色光である580～780nm領域にピークを示すと同時に青色光である400～450nm領域にピークを示し、粉体全体が所望の赤色とならず紫色になることがあった。これに対し、さらに図2に示すような分光光度特性を有する半透明膜を設けることによって、所望の赤色光である580～780nm領域の光は透過するが、不要な400～450nm域の光は透過せず、最終的には図1に示すような分光光度特性を有する所望の赤色に着色することができる。なお、半透明膜も前記干渉反射に寄与し、 $nd = 1/4\lambda$ のうち、屈折率 n が次の式

$$n = N + \kappa i \quad (N \text{ は屈折率の実数部、} \kappa \text{ は減衰係数、} i \text{ は虚数})$$

を満たす。このうち κ が大きい波長領域で強い吸収が起こり透過率が下がる。 κ は物質により、固有のものである。ここで注意すべきは、干渉による残したい所望のピーク位置と、不要な消し去りたいピークの位置並びに減衰係数の大きい吸収域が所望の関係になるように、積層する多層膜の膜設計を行うことが重要である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の多層膜被覆粉体およびその製造方法について詳細に説明する。本発明の多層膜被覆粉体が有する半透明膜は、上記のとおり、 $nd = 1/4\lambda$ をみたす膜厚のものにJISに規定の可視光源であるC光源あるいはB光源の光を透過させた場合、一部の波長域において最小透過し、その最小透過波長域のボトムにおける透過率が90%～10%を示すものであれば、特に限定されないが、マグネタイト、ヘマタイト、マグヘマイト、ウスタイト等の酸化鉄、カルシウムフェライト、銅フェライト、マグネシウムフェライト、亜鉛フェライト、マンガンフェライト、リチウムフェライト、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト等のフェライト類、イットリウムガーネット等のガーネット類あるいはこれらの複合酸化物、ニッケルクロ

メート、マンガクロメート、アンチモンクロメート、チタンクロメート、マンガクロメート、タングステンクロメート、バナジウムクロメートなどの酸化クロム塩あるいは前記の複合酸化物が挙げられる。また、本来透明な膜に金属元素を0.1%~20%、好ましくは0.5%~15%添加して得られる半透明膜でも同様な効果が得られる。透明膜としては、酸化バリウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化スズ、酸化バリウムあるいは酸化リチウムこれらの複合酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩類、磷酸コバルト、磷酸カルシウム、磷酸コバルトリチウムなどの磷酸塩などが挙げられ、これに添加する元素としてはジルコン、イットリウム、スカンジウム、アンチモン、銅、ニッケル、コバルト、マンガ、タングステン、アンチモン、バナジウム、鉄、金、銀、等の遷移金属の1つあるいは複数の元素所定量を添加することにより、所望の半透明膜とする。

【0013】上記のような半透明膜を製膜する方法としては、特に限定されないが、PVD法、CVD法等の乾式製膜方法、スプレーメッキ、スプレーコーティング、スプレードライ等噴霧乾燥機を用いた製膜法等の乾式方法が挙げられる。

【0014】その他、本発明の多層膜被覆粉体およびその製造方法における、半透明膜以外の透明膜や基体については、国際公開WO96/28269号公報、特開平9-328630号公報等に記載の公知のものを使用することができる。

【0015】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。

【実施例1】(半透明層(マグネタイト)1層を用いた金属アルコキシドの加水分解による4層被覆1)

(第1層シリカ膜の製膜) 30gの鉄粉(平均粒径30 μ m)を、あらかじめ158.6gのエタノールに22.8gのシリコンエトキシドを溶解した溶液中で分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた22.8gのアンモニア水(29%)および30.4gの脱イオン水の混合溶液を添加した。添加後、5時間、常

*【0016】(第2層チタニア膜の製膜)セパラブルフラスコ中で、30gの上記シリカコート粉体A₁を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタニイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、シリカ/チタニアコート鉄粉A₂を得た。この色はオレンジであり、708nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、淡赤色であった。

【0017】(第3層シリカ膜の製膜) 30gのA₂粉(平均粒径2 μ m)に、あらかじめ158.6gのエタノールに22.8gのシリコンエトキシドを溶解した溶液中で分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた22.8gのアンモニア水(29%)および30.4gの脱イオン水の混合溶液を添加した。添加後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で800℃で30分間熱処理(焼成)を施し、冷却し、シリカ/チタニアコート鉄粉A₃を得た。

【0018】(第4層黒色酸化鉄層製膜) 1リットルの水に対し、0.4molの塩化カリウム試薬と0.4molのほう酸を溶解し、緩衝溶液1とした。1リットルの水に対し、0.4molの水酸化ナトリウムを溶解し、緩衝溶液2とした。上記緩衝溶液1を250mlと上記緩衝溶液2を115mlとを、前記容積比で混合均一化したものを、緩衝溶液3とした。ウォーターバス中に容器に入れた2000mlの前記緩衝溶液3を90℃に保持し、これにA₃、20g(比表面積10m²)を加え十分に攪拌分散させた。この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄(4水塩)0.1M-45mlと硫酸第二鉄水溶液0.2M-45ml酸性混合溶液を0.7ml/分で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。製膜反応終了後、十分な純水を用いて、傾斜洗浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気中の回転式チューブ炉で650℃で熱処理しシリカ/チタニア/マグネタイト被覆鉄粉A₄が得られた。この各層の平均膜厚は表1のとおりであり、580nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、黄色であった。また60度の角度で見た色は青緑色であった。

【0019】

表1

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
シリカ	115	—
チタニア	86	708
シリカ	132	—

【0020】〔実施例2〕（半透明層（マグネタイト）を用いた金属アルコキシドの加水分解による4層被覆2）

実施例1と同様に第1層目から第3層目を製膜し、粉体B₃を得た。

（第4層黒色酸化鉄層製膜）ウォーターバス中に容器に入れた2000mlの前記緩衝溶液3を90℃に保持し、これに粉体B₃、20g（比表面積10m²）を加え十分に攪拌分散させた。この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄（4水塩）0.1M-112mlと硫酸第二鉄水

表2

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
シリカ	115	—
チタニア	86	708
シリカ	132	—
マグネタイト	61	690

【0022】〔実施例3〕（半透明層（マグネタイト）を用いた金属アルコキシドの加水分解による4層被覆3）

実施例1と同様に第1層目から第3層目を製膜し、粉体C₃を得た。

（第4層黒色酸化鉄層製膜）ウォーターバス中に容器に入れた2000mlの前記緩衝溶液3を90℃に保持し、これに粉体C₃を20g（比表面積10m²）を加え十分に攪拌分散させた。この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄（4水塩）0.1M-221mlと硫酸第二鉄水

表3

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
シリカ	115	—
チタニア	86	708
シリカ	132	—
マグネタイト	89	820

【0024】〔比較例1〕（半透明層（マグネタイト）を用いない金属アルコキシドの加水分解による4層被覆）

（第1層シリカ膜の製膜）30gの鉄粉（平均粒径30μm）を、あらかじめ158.6gのエタノールに2.8gのシリコンエトキシドを溶解した溶液中で分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた2.8gのアンモニア水（29%）および30.4gの脱イオン水の混合溶液を添加した。添加後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で800℃で30分熱処理（焼成）を施し、冷却し、シリカコート鉄粉D₁を得た。

【0025】（第2層チタニア膜の製膜）セバブルフ

*で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。製膜反応終了後、十分な純水を用いて、傾斜洗浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気中の回転式チューブ炉で650℃で熱処理しシリカ／チタニア／マグネタイト被覆鉄粉B₂が得られた。この各層の平均膜厚は表2の通りであり、690nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、橙色であった。また60度の角度で見た色は緑色であった。

【0021】

※で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。製膜反応終了後、十分な純水を用いて、傾斜洗浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気中の回転式チューブ炉で650℃で熱処理しシリカ／チタニア／マグネタイト被覆鉄粉C₂が得られた。この各層の平均膜厚は表3のとおりであり、820nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、帯紫赤色であった。また60度の角度で見た色はオレンジ色であった。また、この粉体C₂の分光光度特性を図4および図5に示す。

【0023】

ラスコ中で、30gの上記シリカコート粉体D₁を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタニイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、シリカ／チタニアコート鉄粉D₂を得た。この酸化チタン膜の平均膜厚は93nmであり、750nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、淡赤色であった。

【0026】（第3層シリカ膜の製膜）30gのシリカ／チタニアコート鉄粉D₂（平均粒径2μm）を、あらかじめ158.6gのエタノールに22.8gのシリコンエトキシドを溶解した溶液中で分散した後、攪拌しな

がら、あらかじめ用意しておいた22.8gのアンモニア水(29%)および30.4gの脱イオン水の混合溶液を添加した。添加後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で800℃で30分間熱処理(焼成)を施し、冷却し、シリカコート鉄粉D₃を得た。

【0027】(第4層チタニア膜の製膜)セパラブルフラスコ中で、30gの上記シリカコート粉体D₃を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しな*

表4

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
シリカ	115	—
チタニア	86	708
シリカ	132	—
チタニア	93	801

【0029】〔実施例4〕(半透明層(マグネタイト)を用いた金属アルコキシドの加水分解による4層被覆4)

(第1層シリカ膜の製膜)30gの鉄粉(平均粒径30μm)を、あらかじめ158.6gのエタノールに22.8gのシリコンエトキシドを溶解した溶液中で分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた22.8gのアンモニア水(29%)および30.4gの脱イオン水の混合溶液を添加した。添加後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で800℃で30分間熱処理(焼成)を施し、冷却し、シリカコート鉄粉E₁を得た。

【0030】(第2層チタニア膜の製膜)セパラブルフラスコ中で、30gの上記シリカコート粉体E₁を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、シリカ/チタニアコート鉄粉E₂を得た。この酸化チタン膜の平均膜厚は93nmであり、750nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、淡赤色であった。

【0031】(第3層シリカ膜の製膜)30gの粉体E₂(平均粒径2μm)を、あらかじめ158.6gのエタノールに22.8gのシリコンエトキシドを溶解した溶液中で分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた22.8gのアンモニア水(29%)および30.4gの脱イオン水の混合溶液を添加した。添加後、

*がら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、シリカ/チタニアコート鉄粉Dを得た。この酸化チタン膜の平均膜厚は93nmであり、750nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、淡赤色であった。また、この粉体Dの各層の平均膜厚は表4の通りであった。また、この粉体Dの分光光度特性を図4に示す。

【0028】

5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で800℃で30分間熱処理(焼成)を施し、冷却し、シリカコート鉄粉E₃を得た。

【0032】(第4層チタニア膜の製膜)セパラブルフラスコ中で、30gの上記シリカコート粉体E₃を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、シリカ/チタニアコート鉄粉E₄を得た。

【0033】(第5層黒色酸化鉄層製膜)ウォーターバス中に容器に入れた2000mlの前記緩衝溶液3を90℃に保持し、これに20gの上記鉄粉E₄(比表面積10m²)を加え十分に攪拌分散させた。この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄(4水塩)0.1M-130mlと硫酸第二鉄水溶0.2M-130ml酸性混合溶液を3ml/分で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。製膜反応終了後、十分な純水を用いて、傾斜洗浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気の回転式チューブ炉で650℃で熱処理しシリカ/チタニア/マグネタイト被覆鉄粉E₅が得られた。この粉体の色は鮮明な赤色であり、799nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、60度から見た色は黄色であった。また、この粉体Eの各層の平均膜厚は表5の通りであった。また、この粉体Eの分光光度特性を図5に示す。

【0034】

表5

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
シリカ	115	—
チタニア	86	708
シリカ	132	—
チタニア	29	734
マグネタイト	61	799

【0035】図4に示すように、比較例1の粉体Dは半透明膜であるマグネタイト皮膜がないため、430nm～580nmの領域に望まない反射ピークが3つ現われ、所望の赤色にはならなかったが、実施例3の粉体Cは、粉体Dの第4層チタニア膜の代わりに、半透明膜であるマグネタイト皮膜を有することにより、不要な短波長の反射が少なくなり、より鮮やかな赤色とすることができた。また図5に示すように、実施例4の粉体Eは、実施例3の粉体Cよりも、被覆膜数が多いため、より反射率の高いものを得ることができた。

【0036】〔実施例5〕（酸化鉄被覆アルミ粉体）

（第1層シリカ膜の製膜）20gのシリカ被覆粒状アルミニウム粉体（平均粒径8.5 μ m）に対し、あらかじめ準備しておいた3751gの緩衝溶液3（pH：約9.0）と純水313mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1400mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥した後、窒素雰囲気中で500℃で熟処理し、シリカ被覆粒状アルミニウム粉体F₁を得た。

【0037】（第2層チタニア膜の製膜）

（緩衝溶液4の調整）1リットルの脱イオン水に対し、0.3Mの酢酸、0.9Mの酢酸ナトリウムを溶解し、緩衝溶液4とした。20gの上記粉体F₁に対し、5210gの緩衝溶液4と純水5210mlを用意し、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2210mlの硫酸チタニル水溶液

（TiO₂濃度15wt%に変更）を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理（焼成）を行い、シリカ/チタニア

被覆粒状アルミニウム粉体F₂を得た。この粉体は帯赤黄色であり、最大反射ピークは667nmであった。

【0038】（第3層シリカ膜の製膜）20gのシリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体F₂に対し、1層目と同様に、あらかじめ準備しておいた3761mlの緩衝溶液3（pH：約9.0）と純水320mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1563mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体F₃を得た。

【0039】（第4層チタニア膜の製膜）40gの上記粉体F₃に対し、3852mlの緩衝溶液4と328mlの純水を用意し、その混合液中に粉体F₃を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、812mlの硫酸チタニル水溶液（TiO₂、15wt%）を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理（焼成）を行い、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体F₄を得た。この4層膜被覆粉体F₄は鮮明な緑色であり、最大反射ピークは558nmであった。

【0040】（第5層二酸化鉄の製膜）ウォーターバス中に容器に入れたシリカ製膜と水系チタニア用緩衝液4溶液、3200mlを90℃に保持し、これに粉体F₄を20g加え、十分に攪拌分散させた。この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄（4水塩）0.1M-45mlと硫酸第二鉄水溶0.2M-45ml酸性混合溶液を0.7ml/分で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。製膜反応終了後、十分な純水を用い

て、傾斜洗浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気下の回転式チューブ炉で650℃で熱処理しシリカ/チタニア/ヘマタイト被覆アルミニウム粉Fが得られた。得*

表6

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
シリカ	116	—
チタニア	85	703
シリカ	133	—
チタニア	41	558
ヘマタイト	31	606

【0042】〔実施例6〕実施例5の3層被覆粉と同様にして製膜した粉体を使用し、第4層以降の量を変化させた。

(第4層チタニア膜の製膜) 40gの上記粉体F₃と同等の粉体に対し、3852mlの緩衝溶液4と328mlの純水を用意し、その混合溶液と粉体を容器に入れ、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、1568mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂、15wt%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体G₄を得た。この4層膜被覆 ※

表7

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
シリカ	116	—
チタニア	85	703
シリカ	133	—
チタニア	41	558
ヘマタイト	50	770

【0045】〔実施例7〕実施例5の3層被覆粉と同様にして製膜した粉体を使用し、第4層以降の量を変化させた。

(第4層チタニア膜の製膜) 40gの上記粉体F₃と同等の粉体に対し、3852mlの緩衝溶液4と328mlの純水を用意し、その混合液中に粉体F₃を入れ、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、1568mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂、15wt%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除

*られた粉体Fの色は、反射ピーク606nmで、70%であり、色は鮮やかな黄色であった。

【0041】

※粉体G₄は黄緑色であり、最大反射ピークは558nmであった。

【0043】(第5層酸化鉄の製膜) ウォーターバス中に容器に入れたシリカ製膜と水系チタニア用緩衝液4溶液3200mlを90℃に保持し、これにG₄を20g加え、十分に攪拌分散させた。この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄(4水塩)0.1M-45mlと硫酸第二鉄水溶液0.2M-45ml酸性混合溶液を0.7ml/分で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。製膜反応終了後、十分な純水を用いて、傾斜洗浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気下の回転式チューブ炉で650℃で熱処理しシリカ/チタニア/ヘマタイト被覆アルミニウム粉Gが得られた。得られた粉体Gの色は反射ピーク770nmで、68%であり、色は鮮やかな黄色であった。

【0044】

き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体H₄を得た。この4層膜被覆粉体H₄は鮮やかな黄色であり、最大反射ピークは608nmであった。

【0046】(第5層酸化鉄の製膜) ウォーターバス中に容器に入れたシリカ製膜と水系チタニア用緩衝溶液4の3200mlを90℃に保持し、これにH₄を20g加え、十分に攪拌分散させた。この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄(4水塩)0.1M-45mlと硫酸第二鉄水溶液0.2M-45ml酸性混合溶液を0.7ml/分で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。製膜反応終了後、十分な純水を用いて、傾斜洗

浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気の回転式チューブ炉で650℃で熱処理しシリカ/チタニア/ヘマタイト被覆アルミニウム粉Hが得られた。得られた粉体H*

表 8

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
シリカ	116	—
チタニア	85	703
シリカ	133	—
チタニア	51	608
ヘマタイト	31	707

【0048】〔実施例8〕実施例5の3層被覆粉と同様にして製膜した粉体を使用し、第4層以降の量を変化させた。

(第4層チタニア膜の製膜) 40gの上記粉体F₃と同等の粉体に対し、3852mlの緩衝溶液4と328mlの純水を用意し、その混合液中に粉体F₃を入れ、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に呆ちながら、あらかじめ用意しておいた1568mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂、15wt%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体I₄を得た。この4層膜被覆粉※

表 8

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
シリカ	116	—
チタニア	85	703
シリカ	133	—
チタニア	51	608
ヘマタイト	31	786

【0051】〔実施例9〕(青色タルク粉体)

(第1層チタニア膜の製膜) タルク粉16g(平均粒径12μm)に対し、5210gの緩衝溶液4と純水5210mlを用意し、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2210mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂濃度15wt%に変更)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理(焼成)を行

*の色は反射ピーク706nmで、66%であり、鮮やかな橙色であった。

【0047】

※体Hは鮮明な黄色であり、最大反射ピークは608nmであった。

【0049】(第5層酸化鉄の製膜) ウォーターバス中に容器に入れたシリカ製膜と水系チタニア用緩衝溶液4の3200mlを90℃に保持し、これにI₄を20g加え、十分に攪拌分散させた。この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄(4水塩)0.1M-220mlと硫酸第二鉄水溶液0.2M-220ml酸性混合溶液を0.7ml/分で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。製膜反応終了後、十分な純水を用いて、傾斜洗浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気の回転式チューブ炉で650℃で熱処理しシリカ/チタニア/ヘマタイト被覆鉄粉I₅が得られた。得られた粉体I₅の色は反射ピーク786nmで、68%であり、鮮やかな赤色であった。

【0050】

い、チタニア被覆タルク粉体J₁を得た。この粉体は淡帯緑色であり、最大反射ピークは547nmであった。

【0052】(第2層酸化コバルト含有アルミナ膜の製膜) 16gのチタニア被覆タルク粉体J₁に対し、あらかじめ準備しておいた3761mlの緩衝溶液3(pH:約9.0)と純水320mlと硫酸コバルト0.03%水溶液50mlを入れ、28kHz、600wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、分散させた。これに、あらかじめ用意しておいた2.5%アルミン酸ナトリウム溶液1563mlを1.3ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、アルミナ製膜粉体を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離

し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥し、その後、回転式チューブ炉で、窒素雰囲気中の650℃でアルミナ/チタニア被覆タルク粉体J₂を得た。

【0053】(第3層チタニア膜の製膜) 16gの上記粉体J₂に対し、前記3852mlの緩衝溶液4と328mlの純水を用意し、その混合液中に粉体J₂を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に呆ちながら、あらかじめ用意しておいた、812 10 mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂、15wt%)を*

表9

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
チタニア	85	703
アルミナ	133	—
チタニア	87	870

【0055】〔実施例10〕(酸化コバルト含有チタニア被覆タルク粉体)

実施例8のJ₂と同様に製造した粉体16gに対し、3852mlの緩衝溶液4と328mlの純水を用意し、その混合液中に粉体J₂を、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に呆ちながら、硫酸コバルト七水和物の水溶液を添加した硫酸チタニル水溶液(最終的に、CoOが2.3wt%、TiO₂が15wt%) 812mlを1.2ml/分の一定速度で※

表10

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
チタニア	85	703
アルミナ	133	—
コバルト含有チタニア	52	435

【0057】〔実施例11〕(Cd含有硫化亜鉛被覆パーマロイ粉体)

(第1層シリカ膜の製膜) 20gの鱗片状パーマロイ粉体(平均粒径17μm)に対し、あらかじめ準備しておいた3751gの緩衝溶液3(pH:約9.0)と純水313mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら攪拌し、同じくあらかじめ用意しておいた1200mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、パーマロイ粉体表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で100℃で、8時間乾燥した後、窒素雰囲気中で500℃で熱処理し、シリカ被覆粒状パーマロイ粉体L₁を得た。

【0058】(第2層チタニア膜の製膜) 20gの上記粉体L₁に対し、5210gの緩衝溶液4と純水5210mlを用意し、超音波分散しながら、超音波浴槽中で

*1. 25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理(焼成)を行い、アルミナ/チタニア被覆タルク粉体Jを得た。この3層膜被覆粉体Jは帯赤青色であった。

【0054】

※徐々に滴下した。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア(酸化コバルト含有)被覆タルク粉体Kを得た。この3層膜被覆粉体Kは赤色成分が無く、鮮やかな青色となった。

【0056】

十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に呆ちながら、あらかじめ用意しておいた、2210mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂濃度15wt%に変更)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆粒状パーマロイ粉体L₂を得た。この粉体は帯赤黄色であり、最大反射ピークは671nmであった。

【0059】(第3層シリカ膜の製膜) 20gのシリカ/チタニア被覆粒状パーマロイ粉体L₂に対し、1層目と同様に、あらかじめ準備しておいた3761mlの緩衝溶液3(pH:約9.0)と純水320mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけ、攪拌しながら、同じくあらかじめ用意しておいた143mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐

々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返して、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥で100℃で、8時間乾燥し、シリカ/チタニア被覆粒状パーマロイ粉体L₃を得た。

【0060】(第4層チタニア膜の製膜) 40gの上記粉体L₃に対し、3852mlの緩衝溶液4と328mlの純水を用意し、その混合液中に粉体L₃を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50~55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、812mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂、15wt%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返して、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、6*

表11

膜名	膜厚 (nm)
シリカ	116
チタニア	80
シリカ	133
チタニア	43
Cd含有硫化亜鉛	34

【0063】【実施例12】(偽造防止用品紙)

熱融着性樹脂2gおよびエタノール20mlに前記実施例10で得られた粉体Lの0.02gを混合し、小型ビーズミルで混合し、スラリー18mlを得た。このスラリーをアート紙に塗布し、この紙の可視光反射を見たところ赤色であった。また暗所で紫外線ランプを当てると緑色の蛍光色がみられた。さらに3000G磁石(ビップフジモト(株)製ビップエレキバンに使用のもの)を用いて、塗布部分に近づけると塗布紙が磁石に引きつけられた。

【0064】【実施例13】(布への定着)

熱融着性樹脂2gとエタノール6mlと前記実施例10に記載の粉体Lの0.02gとを混合し、小型ビーズミルで混合し、スラリー5mlを得た。このスラリーを鉄板に塗布し、乾燥させた後、壊さないよう文字「A」として切り抜き、剥離し布の上に、アイロンで接着した。この文字パターンの可視光反射を見ると赤色であった。また暗所で紫外線ランプを当てると緑色の蛍光色がみられた。さらに3000Gの磁石(ビップフジモト(株)製ビップエレキバンに使用のもの)を用いて、文字パターン部分に近づけると該文字パターン部分が磁石に引き

*50℃で30分間加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆粉体L₄を得た。この4層膜被覆粉体L₄は鮮明な緑色であり、最大反射ピークは561nmであった。

【0061】(第5層Cd含有硫化亜鉛の製膜) セパラブルフラスコに、4層膜被覆粉体L₄の20gに対し、エタノール198.3g、亜鉛エトキシド5.6gを添加し、攪拌しながら濃度0.3%の硫化水素ガスを35ml/minの流量でバブリングし続けた。これに0.02gの硫酸カドミウムを10gの純水に溶解した水溶液とエタノール55.9gとの混合溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、4時間常温で反応させ、十分量のエタノールで洗浄後、真空乾燥し、さらに回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中800℃で30分間加熱処理し、冷却しCd含有硫化亜鉛コート粉Lを得た。このCd含有硫化亜鉛層の厚さは34nmであり、780nmにピークを有し、赤色で反射率は44%であった。この粉体に紫外線ランプを当てると緑色の蛍光色がみられた。なお、この粉体Lの各被覆膜の膜厚と光反射ピーク位置を下記表11に示す。

【0062】

ピーク位置 (nm)
—
671
—
561
780

つけられた。この布を洗濯機で洗浄したが、文字は壊れず、洗濯前後で効果は変わらなかった。これらのように、可視光反射色、蛍光、磁気で真偽判別ができ、布製品などのブランドプロテクション等に使用することも可能である。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の多層膜被覆粉体は、多層被覆膜のうちの少なくとも1層が半透明膜であることにより、不必要な反射ピークを消すことができ、その結果、所望の色に着色されたものとする

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多層膜被覆粉体の一例の分光光度特性を示す図である。

【図2】本発明の多層膜被覆粉体の一例が有する半透明膜の分光光度特性を示す図である。

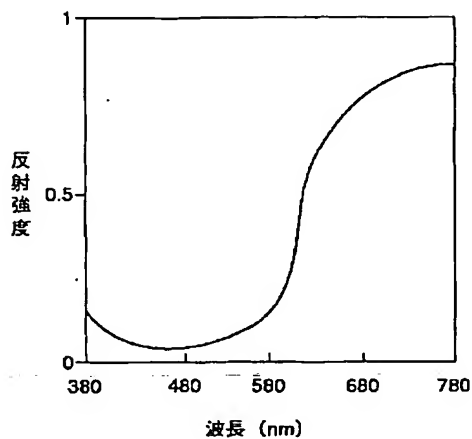
【図3】従来の半透明膜を持たない多層膜被覆粉体の一例の分光光度特性を示す図である。

【図4】実施例3および比較例1で得られた粉体の分光光度特性を示す図である。

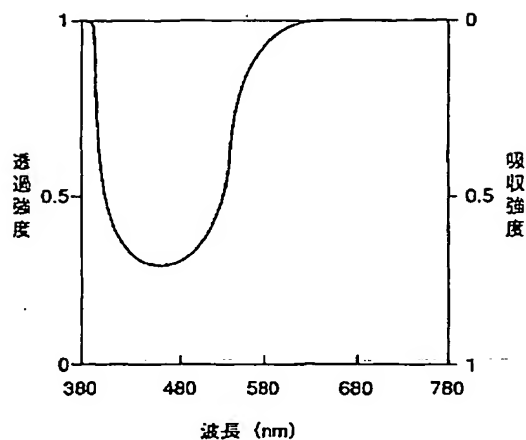
【図5】実施例3および実施例4で得られた粉体の分光

光度特性を示す図である。

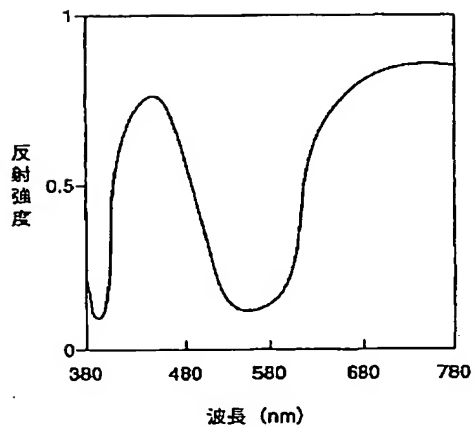
【図1】



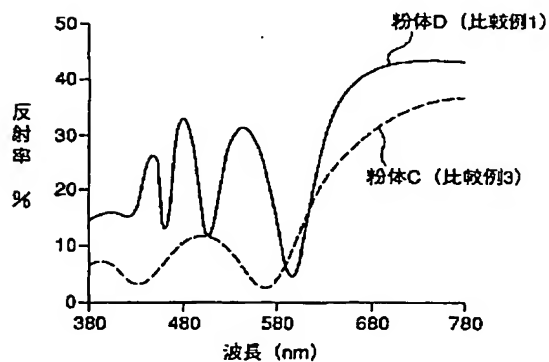
【図2】



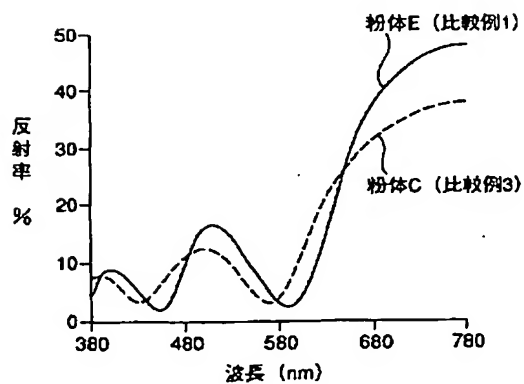
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

// B 2 2 F 1/00

F I

テーム(参考)

B 2 2 F 1/00

S

G 0 3 G 9/08

3 6 1

(72)発明者 岸本 章

東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日
鉄鉱業株式会社内

(72)発明者 中塚 勝人

宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5の
1403号

(72)発明者 伊藤 貴裕

東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日
鉄鉱業株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA21 CA21 CB03 CB07 CB13
2H086 BA55

(72)発明者 星野 希宜

東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日
鉄鉱業株式会社内

4J037 AA04 AA14 CA03 CA09 CA15
CA16 CA22 CA24 EE04 EE25
EE26 FF02 FF03
4K018 BA08 BA14 BC28 BD01 BD04
KA57